

時効硬化型銅合金における析出過程のX線による微細構造解析

著者	高橋 洋平
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4634号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61785

	たか はし よう へい
氏 名	高 橋 洋 平
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
学 位 論 文 題 目	時効硬化型銅合金における析出過程の X 線による微細構造解析
指 導 教 員	東北大学教授 鈴木 茂
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 鈴木 茂 東北大学教授 一色 実 東北大学教授 正橋 直哉

論 文 内 容 要 旨

電子機器の軽量化、小型化等に伴い、導電材料には導電性の向上と同時に構造材としての機能が求められている。この要求を満たす材料として時効硬化型銅合金の開発・研究が進められている。一般に、銅合金に含まれる溶質元素は機械強度を向上させるが導電性を低下させてしまう。このため時効硬化型銅合金では、溶質元素を析出物として形成させ、析出物を微細なサイズで高分散させることで良好な導電性と機械特性を両立している。時効硬化型銅合金には多様な合金種が提案されており、その開発においては、合金組成の成分比や微量添加元素の探索が行われている。また、組成条件にあわせた溶体化処理、時効前処理の冷間加工による組織制御、時効熱処理時における温度、雰囲気制御の検討が行われている。これらのプロセスパラメータにより材料特性、最適時効時間などは敏感に変化するが、パラメーターが多岐に渡るため材料開発の効率化、新機軸への転換は遅々として進まないのが現状である。この現状を打破し、効果的な材料開発を目指す場合、材料特性発現機構を正確に把握し、その知見に基づくプロセス設計が必須となる。

さて、時効硬化型銅合金の主な特性支配因子は銅母相に固溶する溶質元素と形成される析出物である。したがって、銅合金に含まれる多様な溶質元素の原子レベルの挙動、その析出過程の変化、さらには銅母相の転位と溶質元素との相互作用を理解する必要がある。本研究で対象とする銅チタン合金においては、Cu と Ti の金属間化合物の形成以外に、Ti と雰囲気ガスとの反応に伴う第二種化合物形成が進行する。また、銅ニッケルシリコン合金では Ni と Si の濃度比、微量添加元素の効果、溶質元素と転位との相互作用により時効硬化挙動に顕著な差が生じる。これら合金の析出過程の正確な把握には、析出物種ごとの成長速度の差異とそれに基づく材料特性発現との相関を考察する必要がある。さらには、溶質元素種ごとの環境構造の変化を解析することで、析出反応のトータルを分解し、その支配因子を決定する必要がある。そのためには統計的な代表値と代表現象、およびその偏差を捉えなければならないが、従来の透過型電子顕微鏡観察に頼る方法では容易ではない。そこで、本研究では、材料を巨視的、かつ定量的な視点で分析可能な X 線をプローブに用いる。特に、次に示す 3 種類の分析法に基づき、合金組織に関わる析出物、溶質元素の環境構造、ならびに銅母相中の転位の解析から時効析出現象に関する新たな知見を得ることを目的とする。それと同時に、今後の銅合金に対する解析指針の提案、また他の材料系への応用も視野に入れ、それら分析・

解析における課題を明確化し、その精度、限界についても考察する。

析出物のサイズ、分布状態の解析にはX線小角散乱(SAXS)法を用いた。SAXSとはマトリクス中の密度ゆらぎに対し、そのサイズと形状に依存したX線の散乱現象を小角領域に発生させるものである。時効硬化型銅合金では析出物が密度揺らぎに相当し、特にそのサイズに関してはサブナノメートルの極わずかな析出物の成長を捉えることが可能である。一方、小角領域には析出物以外に外乱となる銅母相の欠陥(表面欠陥、結晶欠陥等)による散乱現象が伴われる。析出物からの散乱が微弱な場合、その散乱を選択的に分離することは通常のSAXS法では困難となる。そこで、SAXS法の発展的手法として溶質元素の情報を選択的に抽出できるX線異常小角散乱(ASAXS)法も試みた。

合金中の溶質元素の環境構造の解析にはX線吸収微細構造(XAFS)解析を利用した。XAFS解析では元素種ごとのX線吸収端に現れるスペクトル形状から、対象とする元素の情報を得る。吸収端付近に生じる微細構造であるXANESでは原子の電子状態を、吸収端から数10 eV以上の領域に生じるEXAFSからは原子配位について知見が得られる。本研究では、着目する溶質元素を対象にXAFS解析を行い、時効に伴う溶質元素種ごとの環境構造の変化、およびその変化量について解析した。

銅母相の転位はX線回折ラインプロファイル解析により評価した。時効中は高温条件下であるため析出物過程と同時に転位の再配列が伴われる。その際の転位密度の絶対量の変化および転位再配列によるサブグレインの発達の観点から、高温下での溶質元素と転位の相互作用について考察した。

以上の手法に基づき、銅チタン合金および銅ニッケルシリコン合金の、組成やプロセスによる材料特性変化と溶質元素の関わりを解析し、その結果から時効硬化型銅合金における析出過程を明らかにした。

1. 銅チタン合金の析出過程のSAXSとXAFSによる解析

溶質元素(Ti)の組成による析出物成長への効果を探るため、組成が異なる銅チタン合金(Cu-1.3at.%Ti、Cu-2.6at.%Ti、Cu-4.5at.%Ti)の時効析出をSAXS法により評価した。720 Kの時効熱処理により析出物はサブナノメートルオーダーで成長することが確認され、析出物は合金組成によらず一定の成長速度を示す結果が得られた。時効に伴うビッカース硬度の変化において、Ti濃度に伴い硬度が大きくなることを踏まえれば、合金組成が析出物形成に与える影響は、成長速度ではなく析出物数(数密度)の差に反映されると推察される。なおCu-1.3 at.%Ti合金では数密度が少ないため析出物からのシグナルが微弱である。検出感度の向上は今後の課題であり、後述するASAXSなどの適用を検討していく必要がある。

次に析出に伴う環境構造の変化を探るため、Ti-K XAFS測定を実施した。時効前後での顕著な動径構造関数(Radial Structural Function; RSF)の変化は確認されなかった。これは固溶状態と析出状態でTiに対するCuの結合距離と配位数が顕著には変化しないことを示す。なお、Ti-Cuペアの結合距離は0.260-0.261 nmと算出された。CuおよびTiのGoldschmidt原子半径はそれぞれ0.128 nmおよび0.147 nmであり、単純にGoldschmidt原子半径から求められる最近接原子間距離0.275 nmに比べ、Ti-Cuペアの距離は小さい。Tiの3d電子がCuへ電荷移動したためと推察される。Tiは銅合金に対して高い固溶強化特性を示すが、その一因と考えられるCu-Tiペアの相互作用に関しXAFSを用いることで知見が得られた。

2. 銅チタン合金の水素中時効による析出過程評価

機械的強度を低下させることなく導電率を向上させる画期的なプロセスとして、水素雰囲気中の時効処理が提案されている。

このプロセスでは真空中時効で生じる析出物 Cu_4Ti に加え、Ti の水素化物である TiH_2 が形成するために固溶 Ti 量が低下し導電性が向上する。これまでは主に透過型電子顕微鏡観察による析出過程の評価がなされてきたため、析出物種ごとの成長速度の差異などは未解明である。本研究では Cu-4.2at.\%Ti 合金を真空中時効した試料を参照試料として、水素雰囲気（約 0.8 MPa）にて 723 K で時効した試料について析出物の評価を試みた。真空中時効試料の SAXS 測定では、析出物の数密度が高いことによる粒子相関ピークが認められた。理論曲線によるフィッティングとして、球状の粒子形状、粒子相関を考慮し粒子径分布は対数正規分布のモデルによる解析を実施した。時効 0.5 h において平均析出物半径が 3 nm 弱であり、18 h では 4 nm 弱までと成長挙動が得られ、粒子間距離は約 8 nm から約 24 nm までの増加が認められた。

一方、水素中時効試料では真空中時効とは散乱形状が異なり、時効雰囲気による析出状態の差異が検出された。 Cu_4Ti と TiH_2 それぞれに対応する散乱曲線を加算するモデルでの解析を試みたところ、散乱曲線形状の再現に至った。真空中時効と水素中時効で生じる Cu_4Ti のサイズはほぼ同一であった。一方、水素中時効で生じる TiH_2 の半径は 6 h の時効で 6.1 nm であり、共存する Cu_4Ti の約 2 倍のサイズであることが明らかになった。また TiH_2 の半径の成長速度は Cu_4Ti に比べ約 1.2 倍であった。また TiH_2 の数密度は Cu_4Ti に比べ 2 桁程度少ないことが示されたが、 TiH_2 は Cu_4Ti に比べ単位体積あたり約 3 倍の Ti 原子を含有するために、導電性向上への寄与は大きいと考えられる。また、水素中時効の前に冷間圧延を加えた試料についても同様の解析を行い、 Cu_4Ti のサイズは冷間圧延の有無で変わらないのに対し、 TiH_2 は冷間圧延により 1 nm 程度大きく析出することが見出された。冷間圧延により導入された転位が析出物成長を促進したと考えられる。SAXS 法を用いることで水素中時効における複合析出現象について定量的な知見が得られた。

3. 銅ニッケルシリコン合金の析出過程の XAFS による解析

XAFS 解析により時効に伴う溶質元素の環境構造の変化および変化量について解析した。Si 量が異なる合金（ $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.1at.\%Si}$ 、 $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.4at.\%Si}$ 、 $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.7at.\%Si}$ ）を 720 K にて等温時効処理を行った。各時効時間の試料に対し Ni-K XAFS 測定を実施した。時効に伴い XAFS スペクトルは連続的に変化し、Ni の環境構造や電子状態の変化が反映されることが確かめられた。環境構造の評価から母相に固溶した Ni が fcc-Cu 母相中に置換して存在しており、析出物としては $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 類似の構造を形成することが示された。合金組成による顕著な析出物構造の差異は認められず、次に XANES 解析から化学組成が異なる合金の析出量を評価した。未時効（析出物が無い状態）と 200 ks 時効（析出が進行した状態）の XANES スペクトルを標準として各試料の時効に伴う析出分率の変化を算出した。析出物は $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ であるため、Ni と Si が 2:1 の $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.4at.\%Si}$ を基準として、Ni 過剰（ $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.1at.\%Si}$ ）と Si 過剰（ $\text{Cu-2.8at.\%Ni-1.7at.\%Si}$ ）について各時効時間における析出分率を比較した。Ni 過剰の析出分率は時効時間によらず 2:1 に比べ常に低い水準であった。一方、Si 過剰の析出分率は時効初期では 2:1 を上回り若干析出が促進されるが、時効時間が増加するにつれて 2:1 に漸近した。従って過剰な Si が析出を促進する効果は限定的と考えられる。いずれの試料においても電気抵抗率と析出分率に直線関係が成立し、電気抵抗率の変化は主として析出によることが確認された。多元合金において溶質元素が固溶状態から析出状態へ推移する過程の定量的評価法として XAFS が有効であることが示された。

4. Fe を微量添加した銅ニッケルシリコン合金の析出過程の解析

Fe を微量添加した銅ニッケルシリコン合金では過時効が遅延される。720 K 時効では、Fe 添加の無い合金 (Cu-2.8at.%Ni-1.4at.%Si) は 10 ks で過時効となり強度が低下するのに対し、Fe を添加した合金 (Cu-2.5at.%Ni-1.4at.%Si-0.3at.%Fe) では 50 ks 程度まで過時効が遅延された。過時効遅延の機構を明らかにするために、Fe の有無による析出物サイズの比較、Fe の環境構造および電子状態の追跡、転位挙動の Fe の有無による比較を行う。析出物の数密度を定量的に評価するために、SAXS 法では純水を用いて散乱強度を絶対値に変換し理論曲線によるフィッティングを行った。

Fe 添加の無い合金では過時効の開始と析出物の急激な粗大化が同期するのに対し、Fe を添加した合金では析出物粗大化が抑制される傾向が認められた。析出物が微細に保持されるために過時効が遅延されることを示す結果が得られた。時効に伴う Fe の挙動を解析するために XAFS 法を用いた。Fe は時効前には銅母相に固溶しており、時効により析出物における Ni の位置と置換して存在する。析出物が Fe を含む状態で析出物粗大化が抑制されていることから、Fe を含有した析出物が熱的に安定である可能性を示唆している。さらに 50 ks 以上の時効では析出物の分解・成長に伴い、Fe は bcc クラスタを形成することが示された。時効に伴う転位密度の変化について X 線回折のラインプロファイル解析により評価した結果、Fe 添加合金では転位の再配列が抑制される傾向が認められた。また転位密度の減少開始と過時効開始が同期する傾向が認められた。

5. 冷間圧延した銅ニッケルシリコン合金の析出過程の ASAXS による解析

冷間圧延の有無が銅ニッケルシリコン合金の析出過程に与える影響を ASAXS により評価した。銅母相の欠陥は析出物以外の散乱として外乱要素となる。そのため ASAXS では Ni K 吸収端近傍のエネルギーでの測定を実施することで、Ni を含む析出物からの散乱を抽出することが可能となる。これは Cu 母相に対する Ni の散乱長密度が増加し Ni を含む析出物が強調されるためである。ASAXS 測定の結果、冷間圧延していない試料では析出物サイズ分布が均一のまま成長するのに対し、冷間圧延を加えた試料では広いサイズ分布を持つ析出物が形成することが示された。冷間圧延で導入された転位により析出物のサイズ分布が大きくなったためと推察される。

本研究では時効硬化型銅合金における析出過程を明らかにするために、X 線を用いた定量的な解析が有効であることを示した。極わずかな析出物サイズの成長や・析出物の数密度の評価には SAXS による評価が効果的であり、固溶から析出へと推移する特定の元素の挙動追跡には XAFS 解析が有効であることを示した。さらに、X 線回折ラインプロファイル解析により転位密度の定量的評価が可能であり、転位挙動と析出物成長を相関づけて考察する上で重要な情報が得られる。これらの X 線を用いた解析手法で得られる析出の素過程に関する知見は、新しい銅合金の開発にも活用されると確信する。

論文審査結果の要旨

高強度で高導電率の新たな銅合金のプロセスや材料の開発のために、合金元素や微量添加元素の挙動を明らかにすることが求められている。本研究では、時効硬化型の Cu-Ti および Cu-Ni-Si 合金におけるそれらの元素の挙動を明らかにするために、X 線小角散乱法および X 線吸収分光法の定量的な解析方法を検討し、それら手法によるこれらの時効硬化銅合金の析出過程における析出物のサイズや特定元素の環境構造を求める解析を行った。

本論文においては、まず代表的な時効析出型の Cu-Ti 系合金における時効析出の X 線小角散乱法や X 線吸収分光法により析出物のサイズ変化等を評価した結果を示した。さらに、Cu-Ti 系合金を水素雰囲気中で焼鈍した時に生じる Ti 水素化物等の析出過程を X 線小角散乱法で評価するために、析出物の種類による散乱強度等を定量的に記述する方法を確立した。この手法により、時効に伴う異なる種類の析出物（チタン化物、水素化物）のサイズや体積分率の変化を定量的に評価した。

次に、時効硬化型の Cu-Ni-Si 合金における Ni/Si 量比を変化させたときの析出過程の変化について検討した。これらの析出過程の評価には X 線吸収分光法を適用し、固溶する Ni と析出物の Ni の量を区別して定量的に評価した。この系合金では主に Ni_2Si が析出し、合金全体の Ni/Si 量に依存して母相中に残留し固溶する Ni 量が増加するため、全体の析出過程が Ni/Si 量によって変化することを示した。これらの結果は導電率等の特性とも対応しており、この合金の成分制御における Ni/Si 量の重要性を明らかにした。

さらに、Cu-Ni-Si 合金における過時効遅延に及ぼす微量添加 Fe の効果を明らかにするために、時効に伴う Fe の局所構造の変化を X 線吸収分光法により解析した。系統的な時効処理を施した試料の実験結果から、溶体化した試料において Fe は固溶しており、時効により Ni_2Si が析出し出すと Fe は Ni_2Si 中の Ni の位置を占めることを示した。さらに、長時間の時効で過時効が起こると、微量な Fe は体心立方構造の Fe として析出することを明らかにした。これらの結果も合金の硬さや導電率の結果と対応させており、材料設計の点からも重要な知見と言える。

本論文においては、さらに X 線異常散乱測定を利用した小角散乱法により特定元素の析出状態等も評価しており、時効硬化型銅合金における析出過程を調べる上での X 線の有用性を提示した。これらの研究成果は、投稿論文 6 件(第一著者 : 3 件)、国際会議 2 件で発表され、高い評価を受けたと言える。以上より、本論文は博士論文として十分な新規性および進歩性があり、金属フロンティア工学の発展への寄与が少なくない。

よって、本論文を博士（工学）の学位論文として合格と認める。